

УДК 535.37

©1995

## ВОДОРОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ZnCdSe/GaAs

*В.И.Козловский, А.Б.Крыса, П.И.Кузнецов*

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук,  
117924, Москва, Россия  
(Поступила в Редакцию 8 ноября 1994 г.)

Исследована низкотемпературная (40 К) катодолюминесценция эпитаксиальных пленок  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , выращенных методом МOCVD на подложках GaAs(100) и подвергнутых отжигам в водородной плазме. Обнаружено существенное (примерно в 2 раза) сужение ширины линии коротковолнового излучения и увеличение ее интенсивности, а также уменьшение интенсивности длинноволнового излучения по сравнению с исходными образцами. Полученные данные объясняются частичной водородной пассивацией структурных дефектов в эпитаксиальной пленке.

В настоящее время развитие технологии низкотемпературной эпитаксии достигло уровня, позволяющего создавать квантово-размерные структуры с напряженными слоями, в том числе из соединений  $A_2B_6$ , в которых структурные дефекты практически отсутствуют в активных слоях — квантовых ямах. Однако из-за ограниченного набора пригодных для эпитаксии подложек проблема согласования параметров кристаллических решеток подложки и квантово-размерной структуры в целом остается актуальной. В связи с этим в последнее время повысился интерес к водородной пассивации структурных дефектов в несогласованных гетероструктурах <sup>[1,2]</sup>, а также в квантово-размерных структурах <sup>[3]</sup>. Установлено, что, как и в случае объемных кристаллов, отжиг в водородной плазме (Н-плазме) приводит к пассивации мелких акцепторов и доноров, глубоких центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, структурных дефектов, в частности дислокаций несоответствия, присущих несогласованным гетероструктурам. Причем обнаружено, что температурная стабильность водородных комплексов, образуемых с дислокациями, более высокая, чем с мелкими акцепторами и донорами, что может быть полезно в изготовлении ряда приборов <sup>[1]</sup>. Однако в значительно меньшей степени водородная пассивация исследована в эпитаксиальных пленках  $A_2B_6$ . Ранее в <sup>[4]</sup> исследовалось влияние отжигов в Н-плазме на катодолюминесценцию (КЛ) эпитаксиальной пленки ZnTe, выращенной молекулярно-лучевой эпитаксией на GaAs. Введение водорода усилило экситонную люминесценцию. Однако эффективность экситонной рекомбинации была недостаточно велика, что объяснялось ухудшением структуры эпитаксиальной пленки уже после отжигов в Н-плазме

при ее охлаждении до криогенных температур за счет значительного различия коэффициента температурного расширения (КТР) пленки и подложки. В данной работе мы исследуем водородную пассивацию в менее рассогласованной системе  $Zn_{0.85}Cd_{0.15}Se/GaAs$  с меньшим различием в КТР пленки и подложки.

Были исследованы образцы трех гетероструктур, выращенных парофазной эпитаксией из металлоорганических соединений (МОСVD) на подложках GaAs(100). Рост проводился при температуре подложки  $400^\circ C$  в горизонтальном реакторе в атмосфере водорода из соединений  $Zn(C_2H_5)_2$ ,  $Cd(CH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2Se$ . Другие особенности технологии роста представлены в [5]. Две гетероструктуры (№ 37 и 44) представляли собой однослойные эпитаксиальные пленки  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  кубической модификации, имевшие соответственно толщину 1.5 и 1.1  $\mu m$  и состав  $x = 0.35$  и 0.15. Рассогласование параметров решетки пленки и подложки для гетероструктуры № 37 составляло примерно 2.5%, а для № 44 — 1.1%. Толщины пленок  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  существенно превышали критические значения образования дислокаций несоответствия (100–250 Å), и, следовательно, упругие напряжения растяжения из-за несогласования параметров решеток были в значительной степени релаксированы этими дислокациями еще в процессе роста. Кроме того, в этих пленках могли быть введены дислокации и при охлаждении структур от температуры роста до температуры исследования ( $\Delta T \cong 630 K$ ). Среднее различие в КТР, составляющее примерно  $10^{-6}$ , приводит к напряжениям, которые возникают при рассогласовании примерно 0.06%. Хотя эта величина заметно меньше рассогласования параметров решеток  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  и GaAs, тем не менее она слишком велика, чтобы пленка оставалась несрелаксированной.

Третья гетероструктура (№ 30) представляла собой трехслойную структуру с буферным слоем ZnSe толщиной 1  $\mu m$ , выращенным на нем слоем твердого раствора (ТР)  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se$  толщиной 700 Å и верхним защитным слоем ZnSe толщиной 0.13  $\mu m$ . Предполагалось, что в этой гетероструктуре слой ТР должен иметь малую плотность структурных дефектов. Действительно, рассогласование параметров решеток слоя  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se$  и буферного слоя ZnSe составляет заметно меньшую величину — примерно 0.7% (дополнительное рассогласование слоя ТР с подложкой в значительной степени релаксировано в толстом буферном слое), а толщина слоя ТР на порядок меньше, чем у гетероструктур № 37 и 44, и не должна значительно превышать критическую толщину для этого рассогласования. Существенно также, что в этой структуре слой  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se$  испытывает напряжение сжатия, что препятствует вхождению в него дислокаций при охлаждении гетероструктуры.

Отжиг в H-плазме проводился при  $T_{ann} = 150$  и  $320^\circ C$  в течение 0.5–2 h. H-плазма создавалась УВЧ-генератором в потоке  $H_2$ . КЛ исследовалась при энергии электронов  $E_e = 10–30 keV$ , токе  $J_e = 0.5–1 \mu A$ , диаметре электронного пучка на образце  $d_e = 0.2–4 mm$  и температуре  $T_0 = 40 K$ . Записывался также спектр оптического отражения с использованием лампы накаливания. Толщина эпитаксиальных пленок определялась по ступеньке травления с помощью интерференционного микроскопа, а также по расстоянию между интерференционными пиками в спектре отражения.

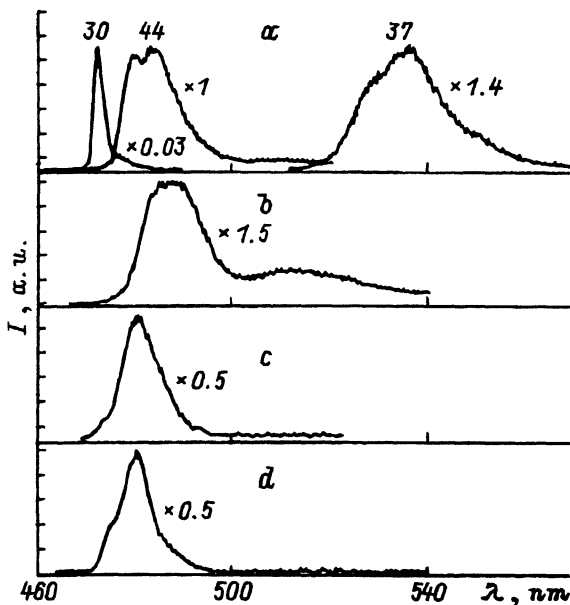


Рис. 1. Спектры коротковолновой КЛ при  $T_0 = 40$  К,  $d_e = 4$  мм,  $J_e = 1 \mu\text{A}$ ,  $E_e = 10$  keV исходных гетероструктур № 30, 44 и 37 (а), гетероструктуры № 44 после травления (б) и после отжига при условиях Н-320/0.5 (с) и Н-150/1 (д).

На рис. 1 представлены спектры коротковолновой КЛ при  $T_0 = 40$  К,  $d_e = 4$  мм,  $J_e = 1 \mu\text{A}$ ,  $E_e = 10$  keV исходных образцов гетероструктур № 30, 44 и 37 (а), образца гетероструктуры № 44 после травления в растворе  $\text{CrO}_3$  в  $\text{HCl}$  (б), двух образцов гетероструктуры № 44 после отжига в Н-плазме при  $T = 320^\circ\text{C}$  в течение 0.5 h (Н-320/0.5) (с) и при  $T = 150^\circ\text{C}$  в течение 1 h (Н-150/1) (д). Во время отжига в Н-плазме происходит частичное травление образцов. Поэтому время отжига при разных  $T_{\text{анн}}$  и время травления в растворе  $\text{CrO}_3$  в  $\text{HCl}$  были подобраны таким образом, чтобы толщина образцов составляла одинаковую толщину  $0.5 \mu\text{m}$ . На рис. 2 представлены обзорные спектры КЛ при  $T_0 = 40$  К,  $E_e = 30$  keV,  $d_e = 2$  мм,  $J_e = 0.5 \mu\text{A}$  образца гетероструктуры № 44 исходного (а) и после отжига Н-320/0.5 (б). Для исходного образца представлен также спектр оптического отражения (self).

Из рис. 1 видно, что коротковолновое излучение гетероструктур представлено линией с протяженным длинноволновым краем и некоторой структурой. Детальное сопоставление формы этой линии у различных образцов с их спектрами отражения (рис. 2) показало, что структура линии обусловлена интерференцией на толщине эпитаксиальной пленки. Ширина линии на полувысоте  $\Delta_{0.5}$  составила 11, 65 и 82 meV соответственно у гетероструктур № 30, 44 и 37. Отметим значительно меньшую ширину линии у образца № 30. Более того, гетероструктуры имели некоторую макроскопическую неоднородность состава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  вдоль поверхности образцов, которая наиболее сильно проявилась на ширине линии у образца № 30. Уменьшение  $d_e$  с 4 до 0.2 мм привело к сужению линии у этого образца до  $\Delta_{0.5} = 6$  meV. Предполагая далее аналогично [6], что коротковолновая линия определяется излучением свободного экситона  $\text{Zn}_{0.98}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ , образованно-

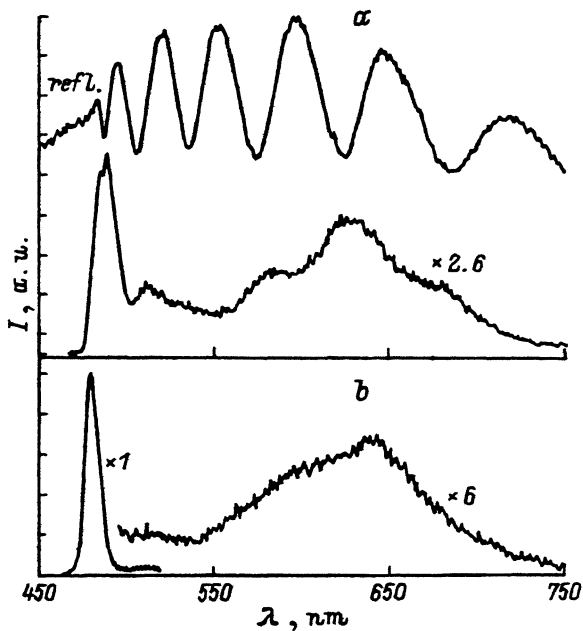


Рис. 2. Обзорные спектры КЛ при  $T_0 = 40$  К,  $F_e = 30$  keV,  $d_e = 2$  мм,  $J_e = 0.5$   $\mu$ А исходной гетероструктуры № 44 (а) и после отжига Н-320/0.5 (b). refl — спектр оптического отражения исходной гетероструктуры.

го тяжелой дыркой, и неоднородная ширина этой линии определяется флуктуациями состава, получаем  $\Delta_{0.5} = 5$  meV. Это значение хорошо соответствует экспериментальным данным для образца № 30. Значительно бóльшая ширина коротковолновой линии эпитаксиальных пленок № 44 и 37 может быть приписана большей плотности дислокаций в этих пленках. А уширение коротковолновой линии излучения образца № 44 до  $\Delta_{0.5} \geq 76$  meV после травливания  $0.6 \mu\text{м}$  объясняется увеличением плотности дислокаций при приближении к гетерогранице с подложкой GaAs, наблюдаемым на подобных гетероструктурах с помощью просвечивающей микроскопии [7]. Поскольку ширина линии излучения в эпитаксиальных пленках № 44 и 37 существенно превышает энергию связи экситона  $E_{ex} = 17$  meV для ZnSe [6], то наблюдаемое излучение рассматривается нами как результат межзонного перехода в неоднородном электрическом поле, создаваемом дислокациями.

Отжиг в Н-плазме приводит к существенному сужению коротковолновой линии КЛ образца № 44:  $\Delta_{0.5} = 50$  meV для отжига Н-320/0.5 и  $\Delta_{0.5} = 40$  meV для отжига Н-150/1. По сравнению с травленным образцом, имеющим ту же толщину,  $\Delta_{0.5}$  для Н-150/1 уменьшилось почти в 2 раза.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует также, что, хотя пиковая интенсивность коротковолновой линии КЛ образца № 44 увеличилась после отжига в Н-плазме примерно в 3 раза по сравнению с травленным образцом, интегральная интенсивность линии увеличивается не более чем в 1.5 раза, что значительно меньше различия в интегральных интенсивностях коротковолновых линий исходных образцов гетероструктур № 30 и 44 (более чем в 3 раза).

Из рис. 2 видно, что с увеличением  $E_e$  с 10 до 30 keV, а следовательно, и характерной глубины проникновения электронов в гетероструктуры с 0.25 до 2.3  $\mu\text{m}$ , ширина линии исходного образца № 44 увеличивается от 65 до 82 meV, а образца № 44, отожженного при условиях Н-320/0.5, значительно меньше (с 50 до 52 meV). Для исходного образца (как и для травленного) это связано с увеличением плотности дислокаций при приближении к подложке. Более слабое уширение коротковолновой линии для отожженного образца является отчасти следствием меньшей его толщины ( $h = 0.5 \mu\text{m}$ ). Поэтому изменение  $E_e$  с 10 до 30 keV приводит к меньшему изменению отношения глубины возбужденной области ко всей толщине пленки  $\gamma$ : для отожженного образца  $\gamma$  изменяется от 0.5 до 1, а для исходного от 0.25 до 1. Кроме того, после отжига, возможно, происходят перераспределение дислокаций по глубине и изменение их активности.

Из рис. 2 также видно, что интенсивность длинноволнового излучения в области 500–540 nm, которое можно приписать донорно-акцепторным переходам, и в области 540–690 nm через глубокие центры рекомбинации, становится после отжига в Н-плазме существенно меньшей. Длинноволновое излучение в исходных образцах усиливается с увеличением  $E_e$  и толщины травленного слоя и поэтому может быть связано с легированием эпитаксиальной пленки элементами подложки (Ga или As) или кислородом при неполном удалении окислов с подложки перед процессом роста. А уменьшение его интенсивности можно объяснить водородной пассивацией этих центров.

Полученные экспериментальные данные по сужению коротковолновой линии КЛ исследуемых образцов после отжига в Н-плазме могут быть объяснены следующим образом. Макроскопические упругие напряжения, возникающие в эпитаксиальных пленках из-за несоответствия параметров решеток и КТР, релаксируются дислокациями несоответствия, появление которых, однако, приводит к появлению микронапряжений в пленке. Микронапряжения вблизи ядра дислокации вызывают изменения ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Оценки, выполненные для отдельной краевой дислокации в CdS, лежащей в базисной плоскости, дают значение  $\Delta E_g \approx 16 \text{ meV}$  на расстоянии  $10b$  от ядра дислокации, где  $b$  — модуль вектора Бюргерса [8]. Далее предполагая, что упругие напряжения, вызванные рассогласованием параметров решеток ( $\Delta a/a = 1.1 \cdot 10^{-2}$  для образца гетероструктуры № 44), релаксированы краевыми дислокациями, равномерно распределенными по площади и сосредоточенными вблизи гетерограницы, получаем расстояние между дислокационными линиями равным величине  $l_d = a^2/\Delta a \approx 514 \text{ \AA}$ , а в случае равномерного распределения оп толщине пленки с толщиной  $h = 0.5 \mu\text{m}$   $L_d = (hl_d)^{1/27} \approx 1600 \text{ \AA}$ . Эти значения  $l_d$  и  $L_d$  сравнимы с длиной диффузии неравновесных носителей, и поэтому ширина линии излучения будет порядка  $\Delta E_g$ . Таким образом, нейтральные дислокации могут давать уширение коротковолновой линии  $\Delta_{0.5} = 10\text{--}20 \text{ meV}$ .

Однако более существенное влияние на ширину линии оказывают заряженные дислокации. Согласно оценкам, приведенным в [8], сдвиг края поглощения, обусловленный эффектом Франца–Келдыша в электрическом поле краевой базисной дислокации в CdS с заполнением  $f = 0.1$  ее оборванных связей, составляет величину  $\Delta E_g = 160 \text{ meV}$ , что на порядок величины больше, чем из-за деформационного потенциала. Мы считаем, что этот механизм уширения работает в наших исходных образцах.

При отжиге в Н-плазме атомы водорода диффундируют в глубь эпитаксиальной пленки и пассивируют оборванные связи в ядре дислокации. Максимальная поверхностная плотность оборванных связей оценивается величиной  $n = 2/(l_{da}) \approx 0.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , а для объемной плотности в предположении равномерного распределения дислокаций по толщине пленки  $N = n/h \approx 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для неподвижных дислокаций коэффициент заполнения оборванных связей электронами из-за их взаимного отталкивания не превышает  $f = 0.1$  [8], поэтому объемная плотность зарядов составляет  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  и она определяет ширину линий. Однако для уменьшения этой величины необходимо пассивировать оборванные связи с начальной концентрацией  $N = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  по меньшей мере до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Возможность пассивации такого числа связей с помощью отжигов в Н-плазме экспериментально подтверждена в различных кристаллах Si и GaAs [9].

При полной нейтрализации заряда дислокаций следовало бы ожидать сужения линий до значения 10–20 meV, обусловленного рассеянием нейтральных дислокаций. В наших экспериментах ширины коротковолновых линий КЛ образцов после отжига в Н-плазме имели значительно бóльшие значения. Возможно, пассивация дислокаций несоответствия идет не полностью, как это было обнаружено в [2], где исследовались гетероструктуры InGaAs/GaAs. Связано это с тем, что с уменьшением числа оборванных связей будет уменьшаться и вероятность их пассивации из-за возникновения конкурирующих процессов образования молекулярного водорода. Образование молекулярного водорода менее вероятно при диффузии атомов водорода в ионизированном состоянии  $\text{H}^+$ . Диффузия  $\text{H}^+$  увеличивается по сравнению с диффузией нейтральных атомов  $\text{H}^0$  с уменьшением температуры отжига в Н-плазме [9], этим объясняется некоторое уменьшение  $\Delta_{0.5}$  при понижении температуры отжига с 320 до 150 °C.

Другим возможным объяснением недостаточного сужения коротковолновой линии после отжига в Н-плазме и различиям  $\Delta_{0.5}$  при разных  $T_{\text{ann}}$  является дополнительное введение дислокаций в процессе охлаждения образца от температуры отжига до температуры измерения КЛ. Однако по крайней мере для  $T_{\text{ann}} = 150 \text{ °C}$  возникающие при охлаждении упругие напряжения недостаточны для дополнительного введения дислокаций, и  $\Delta_{0.5} = 40 \text{ meV}$  не может быть объяснена ухудшением структуры в процессе охлаждения.

Наличие в эпитаксиальных пленках, отожженных в Н-плазме, непассивированных оборванных связей дислокаций несоответствия является причиной недостаточно высокой внешней эффективности излучения по сравнению с гетероструктурой № 30, поскольку оборванные связи дислокации являются эффективным каналом безызлучательной рекомбинации [10].

Таким образом, в работе показано, что отжиг в Н-плазме релаксированных эпитаксиальных пленок  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  на подложках GaAs приводит к уменьшению ширины линии излучения почти вдвое за счет водородной пассивации оборванных связей дислокаций несоответствия. Однако из-за неполной пассивации ширина линии остается значительно большей, а эффективность излучения меньшей по сравнению с двойной гетероструктурой  $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}/\text{GaAs}$ .

Исследования, представленные в данной статье стали возможными отчасти благодаря поддержке Международного научного фонда (грант № MD1000).

### Список литературы

- [1] Chatterjee B., Bingel S.A., Sieg R. et al. Appl. Phys. Lett. **65**, 1, 58 (1994).
- [2] Matragrano M.J., Wetson G.P., Ast D.G. et al. Appl. Phys. Lett. **62**, 12, 1417 (1993).
- [3] Botha J.R., Leitch A.W.R. Appl. Phys. Lett. **63**, 18, 2534 (1993).
- [4] Владыко М.Н., Козловский В.И., Крыса А.Б., Попов Ю.М. Краткие сообщения по физике ФИАН, 1-2, 20 (1994).
- [5] Кузнецов П.И., Журавлев Л.А., Шемет В.В. и др. ДАН СССР. **274**, 5, 1100 (1984).
- [6] Pelekanos N.T., Ding J., Hagerott M. et al. Phys. Rev. **B45**, 11, 6037 (1992).
- [7] Newbury P.R., Shahzad K., Petruzzello J., Cammack D.A. J. Appl. Phys. **66**, 10, 4950 (1989).
- [8] Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф. В кн.: Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А.Н.Георгиани, М.К.Шейнкмана. М. (1986). С. 35-76.
- [9] Pearton S.J., Corbett J.W., Shi T.S. Appl. Phys. **A43**, 153 (1987).
- [10] Козловский В.И., Насибов А.С., Резников П.В. Квантовая электрон. **8**, 4, 745 (1981).